

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053845
 (43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.CI. C08L 63/04
 C08G 59/08
 C08L 61/06
 // B32B 27/38
 H05K 1/03
 (C08L 63/04
 C08L 61/06
 C08K 13:02
 C08K 5:521)

(21)Application number : 10-234926 (71)Applicant : TOSHIBA CHEM CORP
 (22)Date of filing : 06.08.1998 (72)Inventor : HONDA NOBUYUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR COPPER-CLAD GLASS EPOXY LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject compsn. having excellent heat resistance, moisture resistance and moldability and besides a flame retardant technique not to use halogens and not to cause to evolve hydrogen bromide of a poisonous gas at the time of burning.

SOLUTION: This epoxy resin compsn. to be used at the time of preparing a copper-clad glass epoxy laminate by laminating a plurality of prepgs which are made by impregnating an epoxy resin compsn. into a glass substrate and drying, thereafter by piling a copper foil on the at least one side thereof and then by molding into a unified material, comprises the essential components of (A) an epoxy resin of a novolak-type epoxy resin, (B) a nitrogen-contg. novolak-type phenol resin, (C) a phosphoester of addition-type, reaction-type, or condensation-type, (D) an inorganic filler, and (E) a curing accelerator, with the compsn. contg. 5-30 wt.%, based on the whole resin compsn., of (C) the phosphonic ester, and 51-100 wt. %, based on the whole epoxy resin component, of (A) the novolak-type epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2975349

[Date of registration] 03.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-53845

(P 2 0 0 0 - 5 3 8 4 5 A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| C08L 63/04 | | C08L 63/04 | 4F100 |
| C08G 59/08 | | C08G 59/08 | 4J002 |
| C08L 61/06 | | C08L 61/06 | 4J036 |
| // B32B 27/38 | | B32B 27/38 | |
| H05K 1/03 | 610 | H05K 1/03 | 610 S |

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-234926

(71)出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(22)出願日 平成10年8月6日(1998.8.6)

(72)発明者 本田 信行

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ

ミカル株式会社川口工場内

(74)代理人 100084065

弁理士 諸田 英二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 難燃化手法としてハロゲンを用いず燃焼時有毒ガスである臭化水素を発生させることなく、耐熱性、耐湿性、成形性などに優れるガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ノボラック型エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂、(B) 窒素含有ノボラック型フェノール樹脂、(C) 添加型、反応型あるいは縮合型のリン酸エスチル類、(D) 無機充填剤および(E) 硬化促進剤を必須成分とし、樹脂組成物全体に対して(C)のリン酸エスチル類を5~30重量%の割合で含有し、かつ

(A)のノボラック型エポキシ樹脂としてエポキシ樹脂成分全体の51~100重量%の割合で含有するエポキシ樹脂ワニスを用いるガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基材にエポキシ樹脂組成物を含浸、乾燥させたプリプレグを複数枚積層し、その少なくとも片面に銅箔を重ね合わせて一体に成形してなるガラスエポキシ銅張積層板を製造するにあたり用いるエポキシ樹脂組成物であって、(A) ノボラック型エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂、(B) 窒素含有ノボラック型フェノール樹脂、(C) リン酸エステル類、(D) 無機充填剤および(E) 硬化促進剤を必須成分とし、樹脂組成物全体 [(A) + (B) + (C) + (D) + (E)] に対して(C) のリン酸エステル類を5～30重量%の割合で含有し、かつ(A) のノボラック型エポキシ樹脂がエポキシ樹脂成分の51～100重量%の割合で含有することを特徴とするガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項2】 (C) リン酸エステル類が、添加型のものである請求項1記載のガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項3】 (C) リン酸エステル類が、反応型のものである請求項1記載のガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項4】 (C) リン酸エステル類が、縮合型のものである請求項1記載のガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃化手法としてハロゲンを用いず、燃焼時有毒ガスである臭化水素を発生させることなく、耐熱性、耐湿性、成形性などに優れるガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、世界的な環境問題や、人体に対する安全性についての関心の高まりとともに、電気・電子製品については、難燃性に加えて、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。すなわち、電気・電子製品は、単に燃えにくくだけでなく、有害性のガスや発煙の発生を低減させることが要望されている。従来、電気・電子部品を搭載するプリント配線板は、通常ガラスエポキシからなる基板を有するが、そこに使用されているエポキシ樹脂としては、難燃剤として作用する臭素を含有する臭素化工エポキシ、特にテトラブロモビスフェノールAを中心とする誘導体が一般に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような臭素化工エポキシ樹脂は、良好な難燃性を有するものの、燃焼時に有害なハロゲン化水素(臭化水素)ガスを発生するため、その使用が抑制されつつある。そのため、通常のエポキシ樹脂に非ハロゲン系難燃剤、例えば、窒素化合物、リン化合物、無機化合物等を配合した組成物が開発されて

いる。しかしながら、これら難燃付与性添加剤は、窒素系はエポキシ樹脂の硬化に悪影響を及ぼしたり、燐系は硬化組成物の耐湿性を低下させたり、無機系化合物は組成物のガラスクロスへの含浸性を低下させる等の問題があり、実用化が困難な状態である。本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、難燃化手法としてハロゲンを用いず燃焼時有毒ガスである臭化水素を発生させることなく、耐熱性、耐湿性、成形性などに優れるガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、後述する組成物が上記の目的を達成することを見いだし、本発明を完成したものである。

【0005】 即ち、本発明は、ガラス基材にエポキシ樹脂組成物を含浸、乾燥させたプリプレグを複数枚積層し、その少なくとも片面に銅箔を重ね合わせて一体に成形するガラスエポキシ銅張積層板を製造するにあたり、(A) ノボラック型エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂、(B) 窒素含有ノボラック型フェノール樹脂、

(C) リン酸エステル類、(D) 無機充填剤および(E) 硬化促進剤を必須成分とし、樹脂組成物全体 [(A) + (B) + (C) + (D) + (E)] に対して(C) のリン酸エステル類を5～30重量%の割合で含有し、かつ(A) のノボラック型エポキシ樹脂としてエポキシ樹脂成分全体の51～100重量%の割合で含有するエポキシ樹脂ワニスを用いることを特徴とするガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物である。また、(C) のリン酸エステル類が、添加型、反応型、または縮合型のものである上記銅張積層板用樹脂組成物である。

【0006】 以下、本発明を詳しく説明する。

【0007】 本発明の樹脂組成物は、(A) ノボラック型エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂、(B) 窒素含有ノボラック型フェノール樹脂、(C) リン酸エステル類、(D) 無機充填剤および(E) 硬化促進剤を必須成分とするものである。

【0008】 本発明に用いる(A) のエポキシ樹脂を構成するノボラック型エポキシ樹脂のノボラック構造としては、フェノール型、クレゾール型およびビスフェノールA型のものなどが挙げられ、特に制限なく広く使用することができる。これらノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、東都化成社や大日本インキ工業社から市販されており、それらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。ここで使用するノボラック型エポキシ樹脂は、40℃ないし150℃の軟化点を有することが好ましく、150℃を超えると含浸性が低下して好ましくない。配合割合としては、エポキシ樹脂成分の51～100重量%で使用することができ、好ましくは、80～100重量%が最適の範囲である。

【0009】本発明に用いる(B)窒素含有ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノール類と、ホルムアルデヒド類と、メラミン類又はグアナミン類とを酸性触媒下、加熱、脱水縮合させることにより得られる。これら窒素変性したフェノール樹脂は、前記エポキシ樹脂の硬化剤として使用するものであり、水酸基当量、窒素含有量についても特に制限はないが、窒素含有量は1.0重量%以上、特に3.0～10.0重量%であることが好ましく、これより窒素含有量が少ないと良好な難燃性が得られない。窒素含有フェノール樹脂の配合割合は、エポキシ当量に対して水酸基当量を0.8～1.2になるように調整し、全体の樹脂組成物に対して10～50重量%配合することが望ましい。配合割合が10重量%未満では難燃性および引き剥がし強さが得られず、50重量%を超えると成形性が低下する。好ましくは20～35重量%配合することが最適の範囲である。

【0010】本発明に用いる(C)リン酸エステルについては、トリフェニルホスフェート(TPP)、クレジルジフェニルホスフェート(CDP)等の添加型のリン酸エステル、あるいはレゾルシンなど多価フェノールと、フェノール、クレゾールなど1価フェノールとからエステル化合成され、該多価フェノールのうちの少なくとも1個の水酸基が反応遊離基として残される反応型のリン酸エステル(RDP、味の素社製商品名など)、さらに反応型リン酸エステルにおける遊離水酸基がエステル化縮合に消費される縮合型リン酸エステル(PX-200、大八化学工業社製商品名など)が挙げられ、これらは特に制限なく広く使用できる。

【0011】リン酸エステルの配合量は、(A)ないし(E)の成分合計量、すなわち樹脂組成物全体に対して、5～30重量%の割合で含有させるのがよい。5重量%未満であると難燃性に効果なく、30重量%を超えると耐熱性、耐湿性などの低下により好ましくない。

【0012】本発明の樹脂組成物に用いられる(D)無機充填剤は、エポキシ樹脂組成物に付加的な難燃剤、耐熱性、耐湿性を付与するためのものである。これら充填剤には、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が含まれ、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体の10～50重量%の割合で配合することが望ましい。配合割合が10重量%未満では十分な難燃性、耐熱性、耐湿性が得られず、また、50重量%を超えると樹脂粘度が増加し基材に塗布ムラが生じボイドや板厚不良となり好ましくない。

【0013】本発明の樹脂組成物に用いられる(E)硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化促進剤に通常使用されているものであり、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物が含まれる。これら硬化促進剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。硬化促進剤は、

エポキシ樹脂の硬化を促進するに十分な少量で用いられる。

【0014】本発明に用いるガラス織布、ガラス不織布および銅箔は、通常ガラスエポキシ銅張積層板に使用するものであれば特に制限なく使用することができる。

【0015】以上述べた本発明のエポキシ樹脂組成物は、これをプロピレンクリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これをガラス不織布、ガラス織布等の多孔質ガラス基材に塗布・含浸させ、加熱するという通常の方法によりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の条件で加熱・加圧してガラスエポキシ銅張積層板を得ることができる。

【0016】

【作用】本発明は、難燃化手法としてハロゲンを用いないことを特徴としており、燃焼時有毒ガスである臭化水素を発生させることなく、耐熱性、耐湿性、成形性などに優れるガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物とすることができた。窒素含有フェノール樹脂によって硬化させたノボラック型エポキシ樹脂が難燃性樹脂として特に有効であり、この難燃性樹脂の採用により難燃性主材のリン酸エステルの特性上の弱点がカバーすることができ、一方無機充填剤は上記難燃性樹脂とリン酸エステルとの結合により無機充填剤の使用量も適正な範囲にとどめることができる。

【0017】

【発明の実施形態】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

【0018】実施例1

クレゾールノボラックエポキシ樹脂(エポキシ当量210、樹脂固形分70重量%)270部、窒素変性フェノール樹脂(樹脂固形分60重量%、窒素4重量%)185部、水酸化アルミニウム100部、縮合型リン酸エステルのPX-200(第八化学工業(株)製、商品名)60部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびプロピレンクリコールモノメチルエーテル(以下、PGMという)を加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0019】実施例2

クレゾールノボラックエポキシ樹脂(エポキシ当量210、樹脂固形分70重量%)270部、窒素変性フェノール樹脂(樹脂固形分60重量%、窒素4重量%)185部、水酸化アルミニウム100部、反応型リン酸エステルのRDP(味の素(株)製、商品名)60部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0020】実施例3

クレゾールノボラックエポキシ樹脂（エポキシ当量210、樹脂固形分70重量%）270部、臭素変性フェノール樹脂（樹脂固形分60重量%、臭素4重量%）185部、水酸化アルミニウム100部、添加型リン酸エステルのCDP（第八化学工業（株）製、商品名）60部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0021】比較例1

臭素化エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量490、固形分75重量%）283部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂（エポキシ当量210、樹脂固形分70重量%）34部、ビスフェノールA型ノボラック樹脂（大日本インキ化学工業社製、水酸基価118、固形分70重量%）92部、水酸化アルミニウム200部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部からなる混合物にPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0022】比較例2

臭素化エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量490、固形分75重量%）283部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂（エポキシ当量210、樹脂固形分70重量%）34部、ビスフェノールA型ノボラック樹脂（大日本インキ化学工業社製、水酸基価118、固形分70重量%）92部、水酸化アルミニウム200部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部からなる混合物にPGMを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0023】実施例1ないし3及び比較例1ないし2で得たエポキシ樹脂ワニスを各々ガラス織布に連続的に塗布・含浸させ、160℃の温度で乾燥してプリプレグを製造した。こうして得られたプリプレグ8枚を重ね合わせ、この積層体の両面に厚さ18μmの銅箔を重ね合わせて170℃の温度、40kg/cm²の圧力で90分間加熱・加圧し、厚さ1.6mmのガラスエポキシ銅張積層板を得た。

ボラックエポキシ樹脂（エポキシ当量210、樹脂固形分70重量%）34部、ジアンジアミド7.5部、水酸化アルミニウム200部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1部およびジメチルホルムアミドを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

【0023】実施例1ないし3及び比較例1ないし2で得たエポキシ樹脂ワニスを各々ガラス織布に連続的に塗布・含浸させ、160℃の温度で乾燥してプリプレグを製造した。こうして得られたプリプレグ8枚を重ね合わせ、この積層体の両面に厚さ18μmの銅箔を重ね合わせて170℃の温度、40kg/cm²の圧力で90分間加熱・加圧し、厚さ1.6mmのガラスエポキシ銅張積層板を得た。

【0024】得られた銅張積層板について、難燃性、絶縁抵抗、引剥がし強さ、耐熱性、耐湿性、成形性を試験した。結果を表1に示すが本発明の効果を確認することができた。

【0025】

【表1】

(単位)

| 特性 | 実施例 | | | 比較例 | |
|---|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 難燃性* ¹ [UL 94] | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| 絶縁抵抗（×10 ¹² Ω）* ² | 7.5 | 2.0 | 5.0 | 2.0 | 2.0 |
| 銅箔引剥がし強さ（N/m） | | | | | |
| 常態* ³ | 1.55 | 1.55 | 1.50 | 1.50 | 1.60 |
| 加熱後* ⁴ | 1.50 | 1.55 | 1.45 | 0.90 | 0.95 |
| 耐熱性* ⁵ | | | | | |
| 5分 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 10分 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 15分 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 20分 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ |
| 耐湿性* ⁶ | | | | | |
| 条件A | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 条件B | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 成形性 | ◎ | ◎ | ○ | △ | ○ |

*1 : UL 94 難燃性試験に準じて測定。

*2 : IEC-PB 112に準じて測定。

*3 : JIS-C-6481に準じて測定。

*4 : 170℃×500時間加熱処理後、JIS-C-6481に準じて測定。

*5 : 260℃の半田浴上に、表に示した各時間試料を浮かべ、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。◎印…全部膨れなし、○印…一部膨れあり、△…大部分に膨れあり、×…全部膨れあり。

*6 : 試料を条件A（煮沸6時間）又は条件B（120℃、2気圧の水蒸気中7時間放置）で処理した後、260℃の半田浴中に30秒間浸漬した後、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。◎印…全部膨れなし、○印…一部に膨れあり、△

…大部分に膨れあり、×印…全部膨れあり。

【0026】

【発明の効果】以上のお説明および表1から明らかかなように、本発明は、難燃化手法としてハロゲンを使用しないことを特徴としており、燃焼時有毒ガスである臭化水素

を発生させることなく、耐熱性、耐湿性、成形性などに優れるガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年7月23日(1999.7.2)

3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基材にエポキシ樹脂組成物を含浸、乾燥させたプリプレグを複数枚積層し、その少なくとも片面に銅箔を重ね合わせて一体に成形してなるガラスエポキシ銅張積層板を製造するにあたり用いるエポキシ樹脂組成物であって、(A)ノボラック型エポキシ樹脂のみからなるエポキシ樹脂、(B)窒素含有ノボラック型フェノール樹脂、(C)リン酸エステル類、(D)無機充填剤および(E)硬化促進剤を必須成分とし、樹脂組成物全体[(A)+(B)+(C)+(D)+(E)]に対して(C)のリン酸エステル類を5~30重量%の割合で含有することを特徴とするガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項2】(C)リン酸エステル類が、添加型のものである請求項1記載のガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項3】(C)リン酸エステル類が、反応型のものである請求項1記載のガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項4】(C)リン酸エステル類が、縮合型のものである請求項1記載のガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】即ち、本発明は、ガラス基材にエポキシ樹脂組成物を含浸、乾燥させたプリプレグを複数枚積層し、その少なくとも片面に銅箔を重ね合わせて一体に成形するガラスエポキシ銅張積層板を製造するにあたり、(A)ノボラック型エポキシ樹脂のみからなるエポキシ樹脂、(B)窒素含有ノボラック型フェノール樹脂、(C)リン酸エステル類、(D)無機充填剤および(E)硬化促進剤を必須成分とし、樹脂組成物全体[(A)+(B)+(C)+(D)+(E)]に対して(C)のリン酸エステル類を5~30重量%の割合で含有することを特徴とするガラスエポキシ銅張積層板用樹脂組成物である。また、(C)のリン酸エステル類が、添加型、反応型、または縮合型のものである上記銅張積層板用樹脂組成物である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】本発明に用いる(A)のエポキシ樹脂を構成するノボラック型エポキシ樹脂のノボラック構造としては、フェノール型、クレゾール型およびビスフェノールA型のものなどが挙げられ、特に制限なく広く使用することができる。これらノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、東都化成社や大日本インキ工業社から市販されており、それらは単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。ここで使用するノボラック型エポキシ樹脂は、40℃ないし150℃の軟化点を有することが好ましく、150℃を超えると含浸性が低下して好ましくない。配合割合としては、エポキシ樹脂成分の全量、すなわち100重量%がノボラック型エポキシ樹脂で構成される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

(C08L 63/04

61:06

C08K 13:02

5.521)

識別記号

F I

テーマコード (参考)

F ター ム (参考) 4F100 AA00A AA00H AA19 AB17B
AB17C AB33B AB33C AG00A
AH10A AK33A AK53A BA02
BA03 BA06 BA10B BA10C
BA13 CA02A CA23A DG11A
DH01A EJ81A EJ86A GB43
JD04 JJ03 YY00A
4J002 CC18X CC19X CD06W DE077
DE147 DJ017 DJ047 EU108
EW046 FD14X FD158 GF00
GQ01 HA05
4J036 AF06 AF08 AF27 DC40 DD07
FA03 FA05 FA12 FB08 JA08
JA11